

PCT/JP03/14359

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 DEC 2003

WIPO PCT

Rec'd PCT/PTO 12 MAY 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月13日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-329484
[ST. 10/C]: [JP2002-329484]

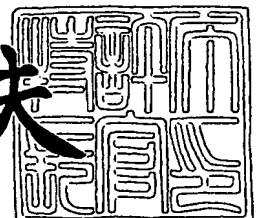
出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3092022

【書類名】 特許願

【整理番号】 324-02471

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/92

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】 中島 仁

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 本間 格

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成14年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構 固体高分子形燃料電池の研究開発 中温作動型固体高分子形燃料電池の研究開発、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用触媒及びそれを用いた電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 貴金属及び／又は遷移金属からなる分子量800-10000のヘテロポリ酸の部分塩である固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

【請求項 2】 貴金属がRu, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Auから選ばれる少なくとも1種であり、遷移金属がTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, から選ばれる少なくとも1種である請求項 1 に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

【請求項 3】 部分塩が、アルカリ金属若しくはアルカリ土類との部分塩、有機アンモニウムイオンとの部分塩、又は一般カチオン（陽イオン）との塩形成により水に不溶化した部分塩である請求項 1 又は請求項 2 に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

【請求項 4】 ヘテロポリ酸が、ケギン構造、アンダーソン構造又はドーソン構造を有するポリ酸である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

【請求項 5】 ヘテロポリ酸の骨格中にあるW, Mo, V, Nb, Taを貴金属原子で置換したポリ酸である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

【請求項 6】 貴金属原子がRu, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Auから選ばれるからなる群れより選ばれる1種である請求項 5 に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

【請求項 7】 請求項 1 ～請求項 6 のいずれかひとつの固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、を炭素製電極の表面に保持させることを特徴とする燃料電池用電極体。

【請求項 8】 請求項 1 ～請求項 6 のいずれかひとつの固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、導電性粉末及びバインダーの混合物を成型することを特徴とする燃料電池用電極体。

【請求項 9】 導電性粉末が炭素粉末又は金属粉末である請求項 8 に記載した

燃料電池用電極体。

【請求項 10】 バインダーが有機高分子バインダー及び／又は無機バインダーである請求項 8 又は請求項 9 に記載した燃料電池用電極体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は燃料電池において、分子状の水素を原子状の水素に乖離したり、水素原子をプロトン化する触媒及びそれを用いた燃料電池電極に適応できる素材に関する。

さらに詳しくは、様々な構造と形態を有する分子性金属酸化物、たとえばケギン構造 ($[X_{12}M_{12}O_{40}]^{n-}$)、ドーソン構造 ($[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$)、アンダーソン構造 ($[M_7O_{24}]^{n-}$) を含む分子量 800-10,000 の固体金属酸化物分子の格子内に、Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au などの貴金属、及び Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, などの遷移金属を原子レベルでその格子内に置換的にドーピングした固体ポリ酸からなる耐 CO 被毒性に優れかつメタノール酸化特性に優れた触媒及びそれを用いた燃料電池電極に適応できる素材に関する。

【0002】

【従来の技術】

次世代の高エネルギー変換効率機器として固体高分子形燃料電池が注目を集めている。内燃機関よりエネルギー変換効率が高い燃料電池は環境問題解決の切り札として電気自動車や定置型電源として実用化が望まれている。燃料電池の産業技術としての実用化のためには汎用性のある化石燃料を用いる必要があり、たとえば、メタノールや天然ガスを燃料として用いる固体高分子形燃料電池が望まれている。しかしながら化石燃料を用いる場合、改質ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO) は数 ppm の濃度でも白金電極触媒表面に強く吸着して水素酸化反応を阻害するため改質システムにおいて CO 濃度を極めて低いレベルまで下げる必要があるが、システムの複雑化や負荷変動に対するレスポンスの低下などを招いてしまう。これらは高コスト化、信頼性低下などを引き起こし燃料電池技術の実用化を阻む原因ともなっている。これらの問題を解決する技術として白金触媒の C

O耐性を向上させるためRu と合金化したPtRu触媒が広く使用されているが、さらに高濃度COに耐性のある新規触媒電極が望まれている。

【0003】

他方、近年携帯型電子機器の進歩によりさらにエネルギー密度の大きい電源が必要とされている。リチウム電池ではエネルギー容量は理論密度により制限されているために、これを越えるエネルギー密度電源としてメタノールを燃料とする直接メタノール型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cells) が注目を集めている。直接メタノール型燃料電池ではアノードでメタノール燃料を直接6電子酸化させるため大きな過電圧が存在し、また、低温でのメタノールの低い反応率のために変換効率が低く留まっているのが現状である。

また、反応中間体のギ酸やホルムアルデヒドの電極表面への吸着やカソード側への拡散など変換効率の減少や有害物質の放出など実用上の様々な問題点を有している。現在はより低い過電圧で、かつより高い反応率でメタノールを酸化出来る触媒電極が望まれている。

これらの高分子形燃料電池用触媒電極として期待されている性能、すなわち優れた耐CO特性やメタノール酸化特性を有する触媒電極の開発が望まれているが、現状では白金と他の遷移金属との合金、たとえばPtRu, PtSn, PtFe, PtNi, PtCo, PtV などや白金微粒子を遷移金属酸化物表面に担持した金属/酸化物複合電極の研究が行われている。しかしながら期待されている性能を有する触媒電極は開発されておらず、より高濃度COに耐え、かつメタノール酸化に対しても良好な触媒活性を有する新規触媒電極物質開発が所望されている。

また、本発明で用いるヘテロポリ酸の構造自体は、例えばU. Lee, A. Kobayashi and Y. Sasaki, Acta Cryst., C40, 5 (1984)等で知られているところである。

【非特許文献1】

U. Lee, A. Kobayashi and Y. Sasaki, Acta Cryst., C40, 5 (1984)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は上記の問題点を解決するために鋭意研究した結果、たとえば12-

タングストリン酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) などのようなヘテロポリ酸やヘテロ原子を含まないポリ酸のポリアニオン格子中に触媒機能を有する貴金属原子としてPt やRu を置換的にドーブした新規な固体ポリ酸を合成し、燃料電池電極としての触媒活性を見いだすに至った。

たとえば12-タングストリン酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) のポリアニオン骨格中タングステン (W) サイトに白金 (Pt) 1原子を置換的にドーブした場合、12個のタングステン原子の内、1つだけ白金原子に置換された固体ポリ酸が合成される。これらの白金原子はどの固体ポリ酸中でも酸化物分子中で同じ配位構造、化学状態を取り、またすべての白金原子がポリ酸表面に露出している特徴的な構造を有している。

これらのポリ酸中の白金原子は金属状態の白金原子と異なりポリ酸骨格中に取り込まれた特殊な化学的結合状態を有するために特異な触媒活性点として働く可能性がある。またすべての白金原子がポリ酸表面に露出しているために白金原子の利用率がよく、燃料電池電極で問題となっている白金使用量を大幅に低減できる可能性がある。またポリ酸自体は強酸性、高プロトン伝導性であり、さらに、タングステンやモリブデンなど高酸化数で酸化-還元能を持つ原子を多数含むので、吸着COやメタノールの酸化反応に取って有利な可能性がある。

【0005】

すなわちポリ酸表面の白金にCOなどの吸着種が存在しても表面がプロトン伝導性であるためにCOとOHやプロトンとの反応が促進され被毒が低減される可能性がある。また、メタノール酸化の反応中間体であるギ酸 (HCOOH) の水素引き抜きによる酸化反応も促進されこれらの吸着種の酸化が促進され、その結果としてメタノール反応率の向上や過電圧低減などの電極性能の向上化が期待できる。

これらのポリ酸中にRu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Auなどの貴金属、あるいはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, などの遷移金属を原子レベルでその格子内に置換的にドーブした固体ポリ酸は、例えば酸素分子によるオレフィンのエポキシ化反応に高活性を示す(Y. Nishiyama, Y. Nakagawa, and N. Mizuno, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3639)など、種々の酸化反応に高活性を示すことが知られている。

しかし、これまで電極触媒としてはほとんど研究されてこなかった。とくにPtなどの貴金属をドーブした固体ポリ酸は触媒活性点としてPt原子を骨格内に含有しつつポリ酸自体は強酸性、プロトン伝導性、また置換原子の存在により電子導電性もあるため特異な触媒機能を有した触媒電極になる可能性がある。

先に述べたように置換原子の存在により電子導電性が向上し電極材料としての基本的性能を有するだけでなく、白金原子上に存在するCOや反応中間体吸着種と近接領域に存在する水酸基(OH)やプロトン(H)との反応が促進され耐CO被毒特性が格段に向上した、あるいはメタノール酸化特性に優れた触媒電極が作製出来る可能性がある。

また、白金金属微粒子では微粒子内部の原子は反応に関与しないで表面に存在する白金原子だけが触媒反応に寄与するため白金利用率は向上しないが、固体ポリ酸中に組み込まれたPt原子はすべてが活性となり触媒反応に寄与するために白金利用率の劇的向上が期待できる。

本発明にて作製される固体ポリ酸骨格中に異種の原子、たとえば白金、を置換的にドーブした固体ポリ酸は特異な触媒特性と高い白金利用率を兼ね備えた高性能触媒電極の可能性が期待できる。

【0006】

【課題を解決する手段】

本発明は湿式法を用いて合成し、それを燃料電池用触媒電極として応用するものである。たとえば12-タングストリン酸の場合には適当なpH調整により欠損構造体(11-タングストリン酸)を作製し、その欠損サイトに白金原子を挿入させることにより白金原子が置換的にドーブされた固体ポリ酸を作製する。

本発明にて合成された貴金属が含まれているヘテロポリ酸の、電気化学的な酸化還元反応触媒としての応用例はほとんど存在しない。ヘテロポリ酸は酸性条件でも安定な種類も多く、燃料電池の電極触媒としても有利である上、貴金属と酸化物との混合触媒と異なり、貴金属元素と非貴金属元素がサイトの制御された状態で配置されているため、反応率の向上が期待出来る。

本発明では、このような貴金属の含まれたヘテロポリ酸の合成を行い、その燃料電池電極としての触媒特性を見いだした。簡便な手法で測定できるメタノール

酸化反応を調べることにより触媒電極としての性能を実証した。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において用いる、固体ヘテロポリ酸とは、電解液に不溶性であることが必要である。このため、ヘテロポリ酸の部分塩であることが望ましい。

このような部分塩としては、アルカリ金属若しくはアルカリ土類との部分塩、有機アンモニウムイオンとの部分塩、又は一般カチオン（陽イオン）との塩形成により水に不溶化した部分塩が挙げられる。

さらに、固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、を炭素製電極の表面に保持させて燃料電池用電極体として用いることができる。表面に保持させるに際して、有機バインダー及び又は無機バインダーを利用することができる。

また、固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、導電性粉末及びバインダーの混合物を成型することができる。

ここで用いられる有機バインダーとしては、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂等周知の接着性ポリマーが挙げられる。

また、無機バインダーとしては、シリカ、水ガラスなど周知の無機接着剤が挙げられる。バインダーの含有量も、目的に応じて、適宜決めることができる。

さらに、固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、導電性粉末及びバインダーの混合物を成型するに際しては、押し出し成型、射出成型、ブロー成型など周知の成型技術を適用することができる。

本発明の実施の形態をまとめると、以下のとおりである。

(1) 貴金属及び／又は遷移金属からなる分子量800-10000のヘテロポリ酸の部分塩である固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(2) 貴金属がRu, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Auから選ばれる少なくとも1種であり、遷移金属がTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, から選ばれる少なくとも1種である上記1に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(3) 部分塩が、アルカリ金属若しくはアルカリ土類との部分塩、有機アン

モニウムイオンとの部分塩、又は一般カチオン（陽イオン）との塩形成により水に不溶化した部分塩である上記 1 又は上記 2 に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(4) ヘテロポリ酸が、ケギン構造、アンダーソン構造又はドーソン構造を有するポリ酸である上記 1 ないし上記 3 のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(5) ヘテロポリ酸の骨格中にある W, Mo, V, Nb, Ta を貴金属原子で置換したポリ酸である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(6) 貴金属原子が Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au からなる群れより選ばれる 1 種である上記 5 に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(7) 上記 1 ～上記 6 のいずれかひとつの固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、を炭素製電極の表面に保持させることを特徴とする燃料電池用電極体。

(8) 上記 1 ～上記 6 のいずれかひとつの固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、導電性粉末及びバインダーの混合物を成型することを特徴とする燃料電池用電極体。

(9) 導電性粉末が炭素粉末又は金属粉末である上記 8 に記載した燃料電池用電極体。

(10) バインダーが有機高分子バインダー及び／又は無機バインダーである上記 8 又は上記 9 に記載した燃料電池用電極体。

【0008】

具体例

(貴金属原子置換ヘテロポリ酸の合成、構造評価及び触媒性能)

本発明では、以下に示す種類の貴金属原子置換ヘテロポリ酸を合成し、赤外吸収、X線回折分析(XRD)、X線吸収端微細構造(EXAFS)などの手法で合成された貴金属置換固体ポリ酸の構造評価を行った。また、電気化学的酸化触媒としての特性を、溶液中での電気化学的メタノール酸化反応で調べることにした。

【0009】

実施例1. $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (アンダーソン構造)

文献(U. Lee, A. Kobayashi and Y. Sasaki, Acta Cryst., C40, 5 (1984))に従い、以下の方法で調製を行い、図1に示すアンダーソン構造の化合物を次に示す方法により製造した。

$K_2Pt(OH)_6$ (Aldrich社製)を水に溶かし、KOHを少し加え、 $0.1\ \mu m$ フィルターで濾過した。この溶液をタングステン酸カリウム水溶液に添加した後、 HNO_3 を滴下し、 $pH=5.98$ とした。さらに1時間ほど加熱したところ、溶液の底に少量の沈殿物が出来たため、濾過したところ、溶液側に大量に黄白色の沈殿が析出した。この沈殿は、溶液を加熱し直しても溶けなかった。室温にして1日静置した。翌日、溶液をKOHで $pH=7.5$ にして、冷蔵庫に入れ、さらにその翌日、沈殿を濾過した後、溶液をエバポレート、液量を約70 mlから15 mlにして、冷蔵庫に入れた。約1週間で、器壁を中心に黄色透明な固体が多く見られた。

以下これを(1)とする。

(1)のメタノール存在下におけるサイクリックボルタモグラム(CV)の測定を行い、メタノール酸化特性を調べることにより燃料電池触媒電極としての性能評価を行った。

測定条件を以下に示す。

- ・ 電解液: $0.5M\ H_2SO_4$ を用いる。
- ・ 触媒調製: 試料とアセチレンブラックを重量比20:80の割合で乳鉢で混合する。
- ・ 触媒の固定方法: Schmidtらの方法(Schmidt et al. J. Electrochem. Soc. 145, 2354(1998))によった。粉末5 mgを5%NAFION溶液0.5 mlに分散させ、グラッシカーボン電極に12 μl 滴下後室温で乾燥、測定試料を得た。試料が溶液に均一に分散されているならば、電極への試料の担持量は0.12 mgになる。
- ・ メタノール: 1M
- ・ 掃引速度は10 mV / s、掃引電位は $-0.2\ V \rightarrow +1.3\ V \rightarrow -0.2\ V$ (vs Ag/AgCl)すなわち、 $-0.001V \rightarrow +1.499\ V \rightarrow -0.001V$ vs NHEとした。

この置換型ポリ酸においてはNaにより部分塩として不溶化した固体として分離し、炭素電極表面に担持することにより触媒電極を調製した。

図2に、Pt 置換したアンダーソン型ポリ酸のサイクリックボルタモグラムパターンを示す。

アノード側が0.85 V、カソード側が0.65 V付近のピークが大きく出ており、メタノールの酸化反応に特有のパターンが見られた。メタノール酸化電流の値は1.177 mAであった。ポリ酸中では白金原子は1原子置換で挿入されているためタンゲステンに対して1/7の組成しか含有されていないにもかかわらず白金金属と同レベルな酸化電流が流れており良好な触媒特性を有していることが判明した。

実験より得られたメタノール酸化電流は白金金属と比べて同レベルにあり、極めて優れた触媒活性を有していることが判る。ポリ酸中で白金はすべてポリ酸クラスター表面に存在しすべての白金が活性になるため、これらのポリ酸中での白金含有量は極めて少量であるにもかかわらず高活性を示すと考えられる。この新規な触媒を用いることにより、燃料電池電極中での白金使用量の低減と貴金属の有効利用が期待できることが示された。

【0010】

次に、この触媒の構造を確認した。ヘテロポリ酸の場合、粉末XRDは、結晶水の量によって大きく異なることが知られている。結晶水の数、特に室温では合成条件に大きく依存する。高温では合成条件依存性を比較的小さくすることが可能である。(1)と標準サンプルである(2)を比較したXRD分析結果を図3に示す。本合成例の(1)は、結晶性は悪いものの、(2)と同じXRDスペクトルであった。標準サンプルとほぼ同じ $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ が作成できたと考えられる。

他に混在していると考えられる化学種の1つに、例えば出発物質の $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ やその酸型の $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ がある。これらのXRDピークを検討した結果、図3のXRDパターンにはこれらの不純物相からの回折ピークは検出されず合成した試料は純粋に貴金属が置換したアンダーソン型ポリ酸であると断定できる。

アニオンそのものの分子構造は赤外吸収 (IR) やX線吸収端微細構造 (EXAFS) で検討可能である。IRスペクトルを図4、タンゲステン系アンダーソン型ポリアニオンと同一構造のモリブデン系物質 $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtMo}_6\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のEXAFSにより求めた動径構造関数を図5に示す。赤外吸収はAnderson型 $[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]^{8-}$ アニオンに特

有な吸収パターンを示した。また、EXAFSから得られた原子間距離の情報も、Anderson型 $[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]^{8-}$ アニオンの構造と一致していた。これより、電気化学的メタノール酸化反応に高活性を示した触媒が、意図どおりAnderson型構造の金属酸化物分子であることが判明した。

【0011】

実施例2. $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}_2[\alpha\text{-SiPtW}_{11}\text{O}_{40}]$ (ケギン構造)

最初に、前駆体となる $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ を合成した。文献(Inorg. Synth. vol.27, 89 (1990))に従い、以下の方法で調製を行った。

沸騰水30 mlに、 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 18.2 g(55 mmol)を加え、これに8M HClを滴下、pH=8くらいにする。この溶液に、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 8.52 g(30 mmol)を水60 mlに溶かした溶液の10 mlを加え(すなわちSi 5 mmol)た。pH=8.91まで上昇、白い濁りが出た。再び8M HClを滴下、pH=5.16として、約2時間加熱した。翌日、0.1 μm フィルターで濾過後、濾液にKCl 15 gを加えると、沈殿が大量に生成した。この沈殿を0.1 μm フィルターで濾過、沈殿を1M KCl水溶液5 mlで2度、冷水5 mlで1度洗浄後、風乾した。

白金がKeggin型ポリアニオンに組み込まれたヘテロポリ酸は、今までは報告例はないが、 $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いてRuを組み込んだ文献(R. Neumann and C. Abu-Gnim, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 6025)に準じた、以下の方法で合成を行った。

$\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 3 gをアセトニトリルに懸濁させ、それに $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.47 g(約0.9 mmol)のアセトン溶液を加え、1晩攪拌後、0.1 μm フィルターで濾過、沈殿をアセトンで洗浄($\text{RuCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ の除去のため)、うすい黄色の固体を得た。結晶水込みで1.43 g得られた。この物質を以下(3)とする。

(3)のメタノール存在下におけるサイクリックボルタモグラム(CV)の測定を、実施例1と同様な条件で行い、メタノール酸化特性を調べることにより燃料電池触媒電極としての性能評価を行った。

図6に、サイクリックボルタモグラムパターンを示す。この試料も実施例1と同様、アノード側が0.85 V、カソード側が0.65 V付近のピークが大きく出ており、メタノールの酸化反応に特有のパターンが見られた。メタノール酸化電流の値は

3.947 mAであった。上述の通り、触媒/アセチレンブラック混合物の担持量が1.2 mg、混合物中の触媒の比率が20%であり、(3)の分子量が3860.3、(3)中の白金の原子量が195.08であることより、触媒中のPt重量あたりのメタノールの酸化電流を計算すると、 $3.947 \text{ mA} / (1.2 \text{ mg} * 0.2 * (195.08/3860.3)) = 325.4 \text{ A g}^{-1}$ と、高い値を示した。ポリ酸中では白金原子は1原子置換で挿入されているためタングステンに対して1/12の組成しか含有されていないにもかかわらず白金金属と同レベルな酸化電流が流れており良好な触媒特性を有していることが判明した。

実施例2においても実施例1と同様、ポリ酸中で白金はすべてポリ酸クラスター表面に存在しすべての白金が活性になるため、これらのポリ酸中での白金含有量は極めて少量であるにもかかわらず高活性を示すと考えられる。これらの実験結果より従来の白金金属、および白金合金とは異なる種類の物質である固体ポリ酸中に白金原子を1原子レベルで置換的にドーピングした新物質群は白金に匹敵する触媒活性を有することが判明した。この新規な触媒を用いることにより、燃料電池電極中での白金使用量の低減と貴金属の有効利用が期待されることが示された。

(3)の構造の検討も実施例1と同様に行った。

IRを図7に示す。965, 905, 887, 781, 727 cm^{-1} などに強い吸収が見られた。Siを中心元素とするKeggin型ポリ酸の場合、IRの吸収は、 $\nu(\text{W=O})$ が965 cm^{-1} , $\nu(\text{Si-O})$ が905 cm^{-1} , $\nu(\text{W-O}_{\text{corner-W}})$ が887 cm^{-1} , $\nu(\text{W-O}_{\text{edge-W}})$ が781 cm^{-1} 前後に見られることから、このポリ酸(3)も、Keggin型の構造を保持していると考えられる。

粉末XRDを図8に示す。出発物質の H_2PtCl_6 の結晶は見られず、Ptはポリ酸に取り込まれていることが示唆される。ポリ酸そのものの結晶性が低いのは、カチオンが大きなテトラブチルアンモニウムであるためである。図には示さないが、EXAFSでも、PtのLII吸収端が観測され、この物質中にPtが含まれていることを示している。

【0012】

比較例1. PtRu 合金微粒子

実施例1及び2と同じ方法で、現在電気化学的メタノール酸化反応に主に用いら

れているPtRu 合金微粒子のサイクリックボルタモグラムを測定し、メタノール酸化活性を測定した。図9がそのサイクリックボルタモグラムパターンである。メタノール酸化電流の値は3.899 mAであった。実施例2と同じ計算方法で触媒中のPt重量あたりのメタノールの酸化電流を計算すると、 $3.899 \text{ mA} / (1.2 \text{ mg} * 0.2 * 0.5) = 32.49 \text{ A g}^{-1}$ であった。本発明の実施例2で示した物質の値(325.4 A g^{-1})は、この値の約10倍であることより、本発明で示した物質は、現在主に用いられているPtRu 合金微粒子と比較して電気化学的メタノール酸化反応に優れた特性を示すことがわかった。

【0013】

【本発明の効果】

本発明は電気化学反応の電極触媒として新しい材料である。白金(Pt)や(Ru)などの貴金属原子を1原子レベルで固体ポリ酸中に置換的に挿入し、これらがたとえばタングステンサイトに挿入された新構造の触媒電極材料である。これらの置換型固体ポリ酸は貴金属含有量を大幅に低減可能とした燃料電池用電極触媒になると考えられる。この発明は、現在、燃料電池の構成材料として高いコストを占める電極触媒の大幅な低コスト化に効果をもたらし、地球環境への負荷が内燃機関に比べて大幅に小さいにもかかわらず高コストであるために普及が遅れていた燃料電池の普及に大いに貢献すると考えられる。また、構成元素の制御及びサイトの制御が容易であるため、耐CO被毒性に優れた触媒の設計が容易であることが予想され、近年携帯機器の電源として注目されている直接メタノール型燃料電池用の触媒電極としても応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ヘテロポリ酸(アンダーソン構造)のモデル

【図2】 Pt 置換したアンダーソン型ポリ酸のサイクリックボルタモグラムパターン

【図3】 実施例1のヘテロポリ酸のXRDパターン

【図4】 実施例1のヘテロポリ酸のIRスペクトル

【図5】 モリブデン系物質 $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtMo}_6\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のEXAFSにより求めた動径構造関数

【図 6】 実施例 2 のヘテロポリ酸のサイクリックボルタモグラムパターン

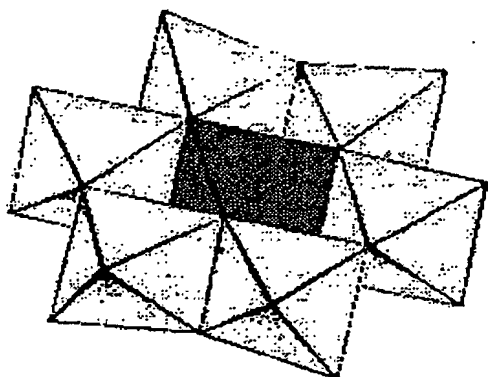
【図 7】 実施例 2 のヘテロポリ酸の IR スペクトル

【図 8】 実施例 2 のヘテロポリ酸の XRD パターン

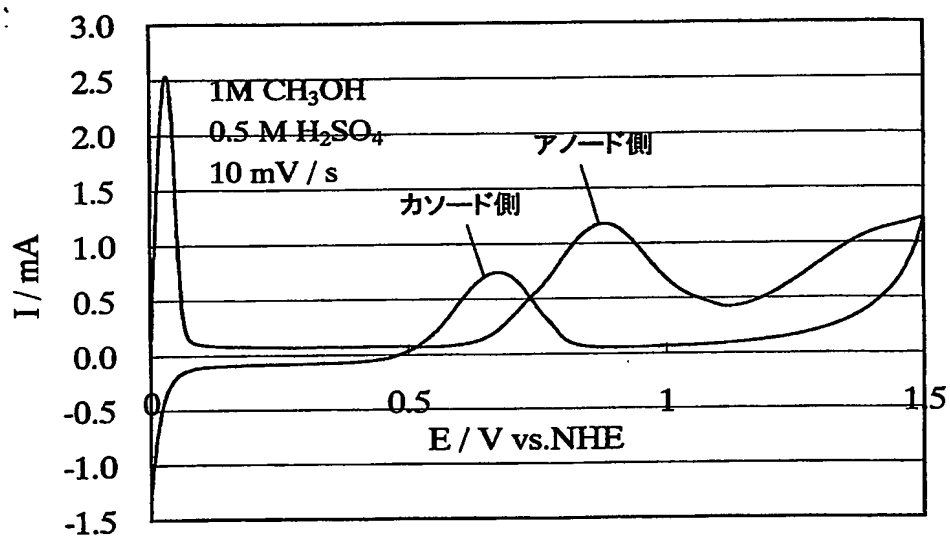
【図 9】 PtRu 合金微粒子のサイクリックボルタモグラム

【書類名】 図面

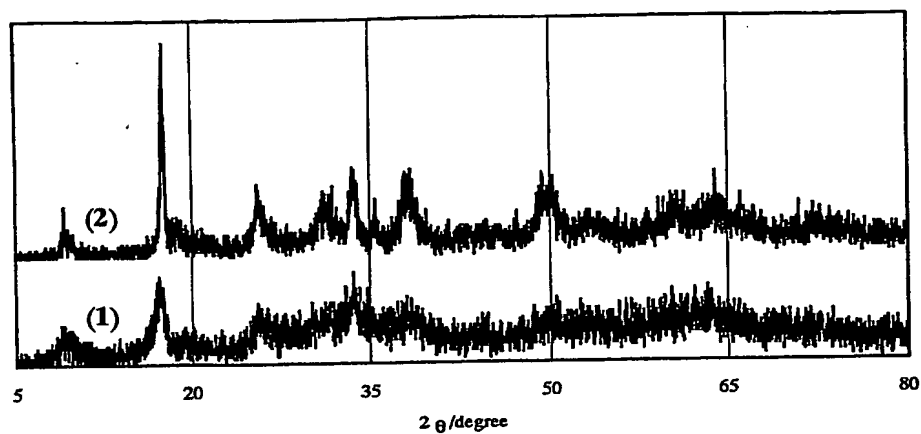
【図 1】

図 1 ヘテロポリ酸 $[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]^{8-}$ の構造

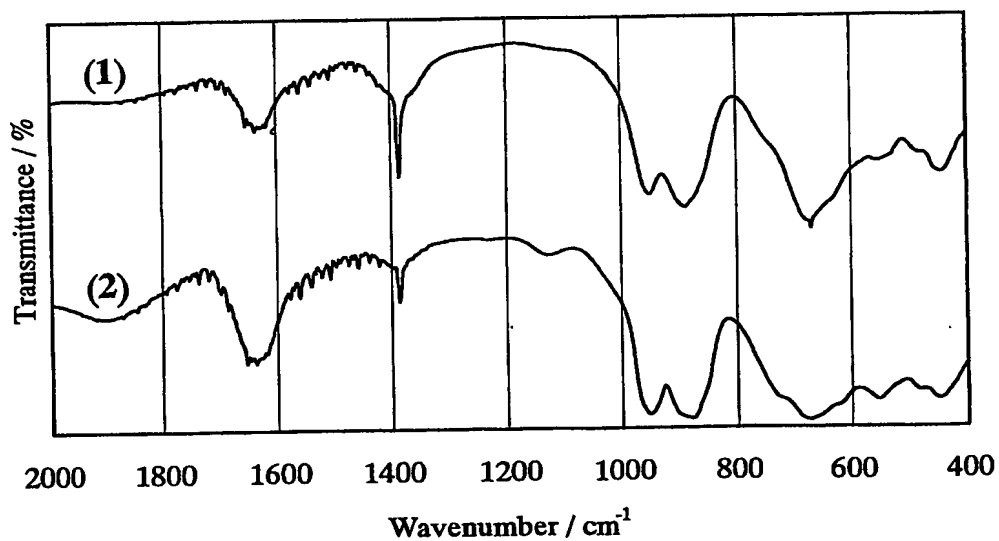
【図 2】

図2. Cyclic Voltammogram of $\text{Na}_5\text{H}_3\text{PtW}_6\text{O}_{24}$ /アセチレンブラック

【図 3】

図3 XRD Pattern of $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ annealed at 70°C

【図 4】

図4 IR Spectra of $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

【図 5】

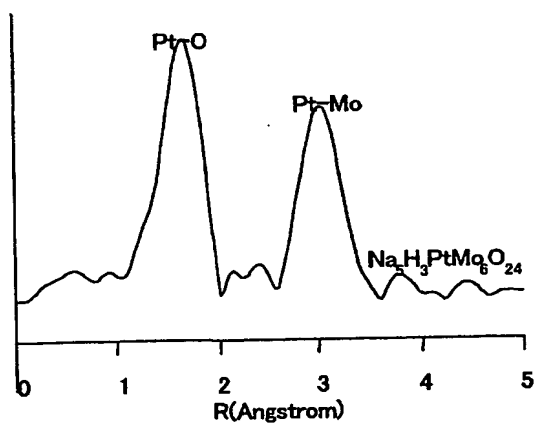


図5 Fourier transforms of EXAFS of
Pt-L3 edge for $\text{Na}_5\text{H}_3\text{PtMo}_6\text{O}_{24}$.

【図 6】

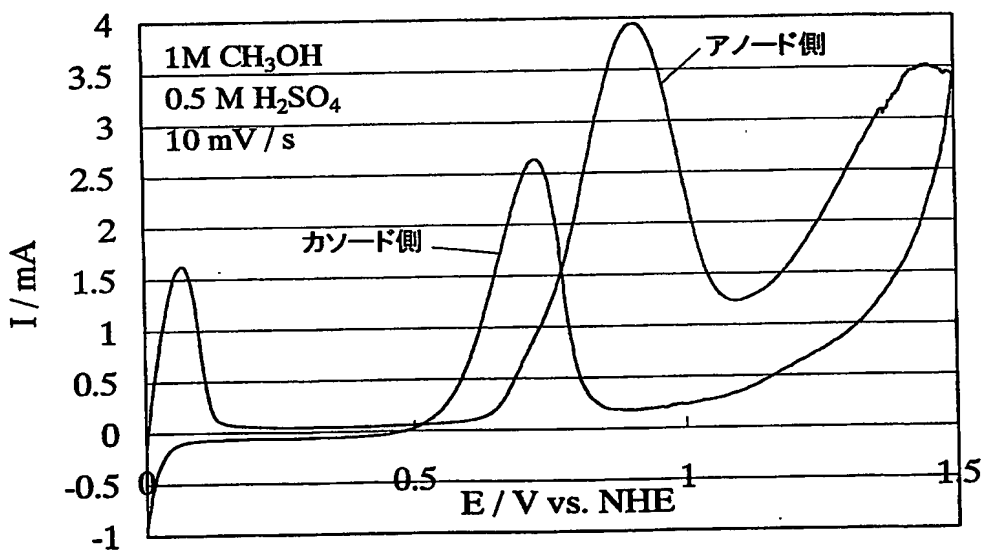


図6. Cyclic Voltammogram of $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{SiPtW}_{11}\text{O}_{40}$ / アセチレンブラック

【図 7】

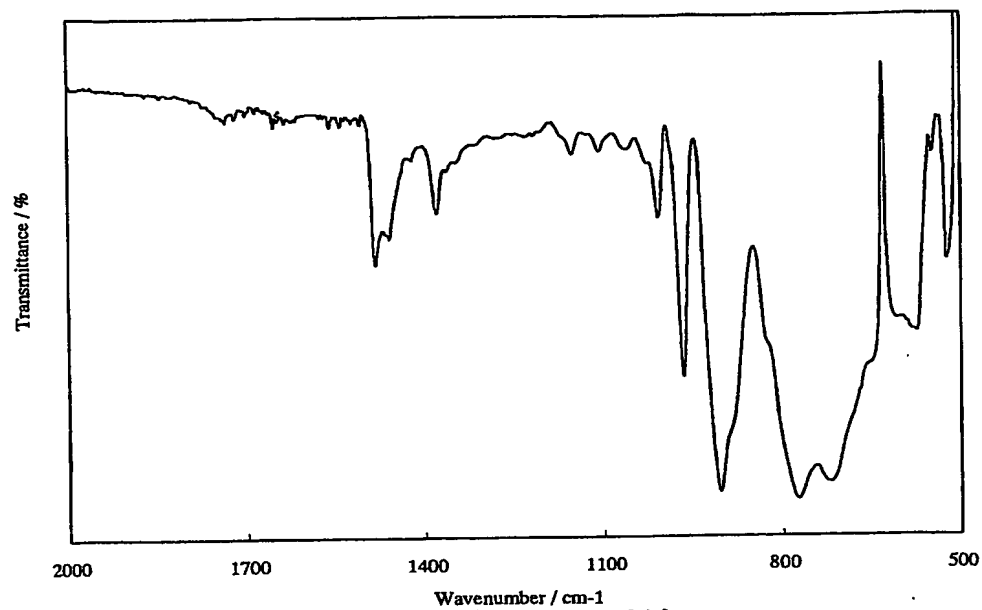


Fig. 7 ポリ酸(3)のIRスペクトル

【図 8】

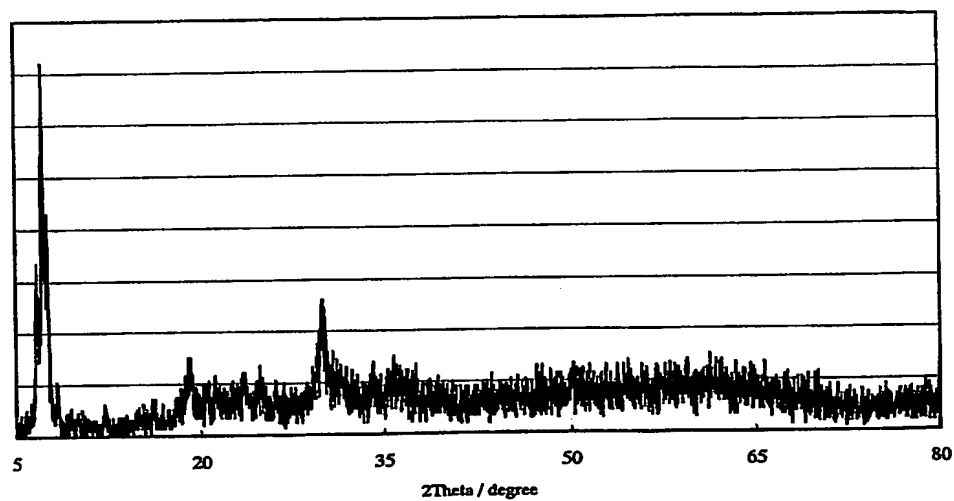


図8 ポリ酸の粉末XRD

【図9】

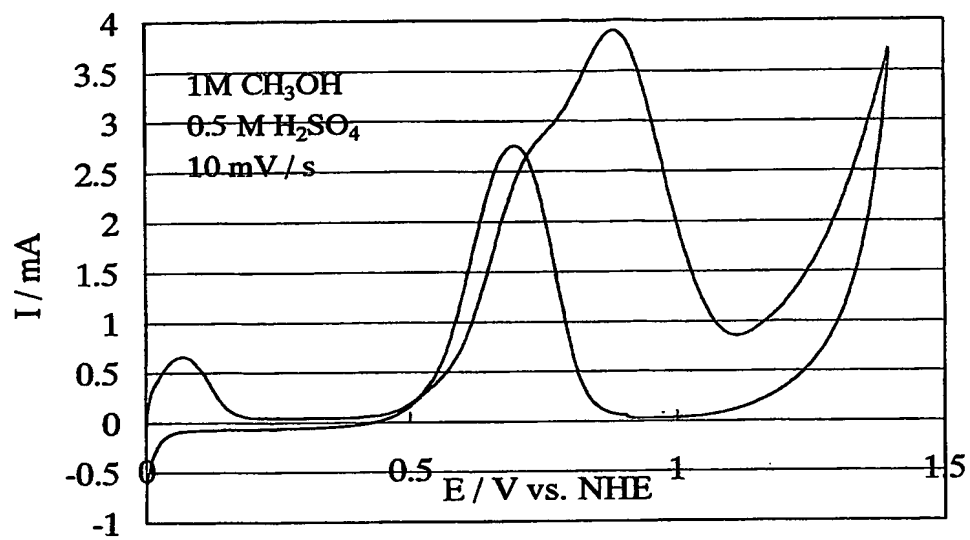


図9. Cyclic Voltammogram of PtRu / アセチレンブラック

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 COなどの被毒性ガスに対する耐久性が格段に優れた燃料電池用触媒及びそれを用いた電極、メタノールを燃料とする直接メタノール型燃料電池用の高性能な触媒及びそれを用いた電極を提供する。

【解決手段】 貴金属及び／又は遷移金属からなる分子量800-10000のヘテロポリ酸の部分塩である固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒及びそれを用いた電極。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-329484
受付番号	50201714012
書類名	特許願
担当官	宇留間 久雄 7277
作成日	平成14年11月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-329484

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所